

سنتز نانومگنت با پوشش دی تیوکاربامات و استفاده از آن در جداسازی فلزات سنگین

نجم الدین عزیزی* و ساناز دهقان

دانشکده زیست و محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد پرند تهران- ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۱۱

چکیده:

فلزات سنگین خصوصاً جیوه، سرب، مس و ... در آب‌های استفاده شده در صنایع شیمیایی به ویژه در صنایع هسته ای، رنگ، متالورژی و ... یافت می‌شود. این آلاینده ها بر سلامتی انسان و موجودات زنده دیگر تاثیر می گذارند، در نتیجه حذف این آلاینده ها از این آب های مصرف شده خیلی ضروری بوده و کارهای تحقیقاتی زیادی برای حذف این آلاینده ها از آب در سال های اخیر گزارش شده است. در این مقاله نانو ذرات اکسید آهن با پوشش دی تیو کاربامات سنتز شده و برای جداسازی فلزات سنگین از آب های آلوده مورد استفاده قرار گرفته است. مکانیسم و فاکتورهای موثر بر فرایند جذب مورد بررسی شده و بهترین شرایط مربوط به حذف فلزات سنگین بدست آمد که نتایج نشان داد که دی تیو کاربامات پوشش دار شده بر روی نانو ذرات می تواند فلزات سنگین مانند مس و جیوه را تا 200 ppm حذف کند.

واژگان کلیدی: نانومگنت، فلزات سنگین، آلاینده های آب، جذب انتخابی یونها

مقدمه:

فناوری نانو به عنوان خط مشی قوی برای فناوری‌های قرن ۲۱ می‌تواند از طریق محافظت و اصلاح محیط اطراف باعث افزایش کیفیت محیط زیست شود. به ویژه استفاده از فناوری نانو ذرات مغناطیسی برای حل مسایل زیست محیطی در سال‌های اخیر مورد توجه قابل ملاحظه‌ای قرار گرفته است. که این امر به سبب اندازه و خواص فیزیکی بی‌نظیر این مواد می‌باشد. این مواد در زمینه‌های مختلف علوم از قبیل بیوتکنولوژی، مهندسی، بیو پزشکی، محیط زیست و علم مواد کاربردهای فراوانی را پیدا کرده‌اند. نانو ذرات اکسید آهن کاربردهای زیادی در ذخیره‌ی مغناطیسی اطلاعات، فناوری فروشاره‌ها، ذخیره‌ی انرژی، سرد کردن مغناطیسی، جوهرهای مغناطیسی برای چاپ‌گرها، کاربردهای زیستی مانند جداسازی مواد زیستی، و پزشکی پیدا کرده است که از جمله آنها در دارورسانی هدفمند، درمان موضعی، تولید عوامل وضوح تصویر در تصویربرداری ام. آر. آی و... دارد [۱-۳]. یکی از مشکلات اساسی این نانو ذرات در کاربردهای بیولوژیکی، عدم حلالیت در حلال های زیستی و پایداری این نانو ذرات می باشد. امروزه با تغییر گروه‌های عاملی که بر روی نانو ذرات مغناطیسی را احاطه می کنند می توانند موجب حل شدن این نانو ذرات در حلال های زیستی شوند.

فلزات سنگین خصوصاً جیوه و سرب و مس و ... در آب های استفاده شده در صنایع شیمیایی به ویژه در صنایع هسته ای، رنگ، متالورژی و... یافت می شود. این آلاینده ها بر سلامتی انسان و موجودات زنده دیگر تاثیر می گذارند، در نتیجه حذف این آلاینده ها از این آب های مصرف شده خیلی ضروری بوده و کارهای تحقیقاتی زیادی برای حذف این آلاینده ها از آب در سال های اخیر گزارش شده است. از جمله روش های موجود مانند: رزین تبادل یونی، ذغال فعال، یا عوامل لیگاندساز برای جذب این فلزات گزارش شده است [۱۳-۴].

بخش تجربی:

تا به امروز روش های مختلفی برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی به کار برده شده است. سنتز نانو ذرات سوپر پارا مغناطیسی به علت ماهیت کلئیدی آن ها فرآیندهای پیچیده ای هستند. اولین مسئله شیمیایی شامل تعریف شرایط تجربی است که منجر به تولید ذراتی با اندازه مناسب و یکدست شود. دومین نکته بحرانی انتخاب فرآیندهای تکرار پذیری شوند و نیازی به روش های خالص سازی پیچیده ای از قبیل فیلتر کردن مغناطیسی، اولترا سانتریفوژ، کروماتوگرافی دفع مولکولی نداشته باشد. در بین روش های موجود برای تهیه نانو ذرات آهن روش زیر به عنوان بهترین روش انتخاب شد.

سنتز نانو ذرات اکسید آهن:

برای این منظور در یک بالن دو دهانه مجهز به گاز آرگون، ۵ گرم سولفات آهن (+۲) اضافه کرده و سپس به آن ۳۵ میلی لیتر آب دی یونیزه اضافه می شود تا به طور کامل سولفات آهن حل شود. با استفاده از هیتر دمای واکنش به ۹۰ درجه سلسیوس می رسد و در این دما محلولی شامل ۰/۴۰۵ گرم پتاسیم نیترات و ۲/۸۰ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۲۵ میلی لیتر آب دی یونیزه که قبلاً ساخته شده است، را در مدت زمان ۵ دقیقه به محلول سولفات آهن (+۲) تحت گاز آرگون اضافه می شود و در این دما به مدت یک ساعت هم زده می شود و سپس به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق باقی می ماند و با آهنربا نانو ذرات اکسید آهن را جدا کرده و سه بار با ۳۰ میلی لیتر آب دی یونیزه شسته می شود و سپس در دمای محیط خشک می شود. شناسایی نانو ذرات آهن با استفاده از طیف XRD, SEM, IR انجام شده است. در طیف IR این نانو ذرات در نواحی 3500 cm^{-1} یک پیک پهن و نواحی 1000 cm^{-1} پیک با شدت بالا ظاهر شد (شکل ۱).

پوشش دار کردن نانو ذرات آهن با سیلیکا:

در این روش ۲۰۰ میلی گرم نانو آهن که در روش بالا سنتز شده است را در ۱۵ میلی لیتر اتانول پراکنده می شود و سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت حمام آب یخ اولتراسونیک می شود. پس از آن ۱۲ میلی لیتر آمونیاک و ۴۰۰ میکرو لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به آن اضافه می شود. سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت تحت حمام آب یخ اولتراسونیک می شود. سپس نانو ذرات با ۳۰ میلی لیتر اتانول سه مرتبه شسته می شود و به وسیله آهنربا جمع آوری می شود و در دمای اتاق

خشک می شود. شناسایی نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز انجام شده است که طیف های آن در شکل ۴ آورده شده است. در طیف IR نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا دو پیک با شدت بالا در نواحی (500 و 1000) و یک پیک پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} ظاهر شده است.

سنتز نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیو کاربامات حاصل از ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و کربن دی سولفید:

در ابتدا سطح نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با ترکیب ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) مورد واکنش قرار داده شد. به این منظور ۱۵۰ میلی گرم از نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با SiO_2 به ۵۰ میلی لیتر محلول ۲٪ وزنی حجمی APTES در اتانول افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰ درجه ی سانتیگراد توسط همزن مکانیکی بهم زده شد. پس از آن ذرات آهن پوشش داده شده با ترکیب آمینی توسط اتانول شسته شده و به صورت مغناطیسی جمع آوری شدند. با استفاده از آنالیز عنصری میزان نیتروژن ترکیب ۰/۱۷۵ به دست آمد. در آخرین مرحله، گروه دی تیو کاربامات به صورتی که در ادامه می آید تشکیل گردید.

نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با ترکیب آمینی (۶/۳ میلی گرم) به مخلوط واکنش که شامل ۲۰ میلی لیتر سود ۰/۱ مولار، ۴ میلی لیتر ۲-پروپانول و ۰/۳ میلی لیتر کربن دی سولفید (CS_2) بود، اضافه گردید. سوسپانسیون حاصله برای مدت زمان ۶ ساعت با همزن مکانیکی بهم زده شد. ذرات پودر حاصله از سوسپانسیون تشکیل شده توسط مگنت خارجی جمع آوری گردیده و با ۲-پروپانول شسته شده و در دمای اتاق خشک گردیدند. شناسایی نانو ذرات آهن پوشش دار شده با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلانا با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز عنصری انجام شده است (شکل ۳).

بحث و نتیجه گیری:

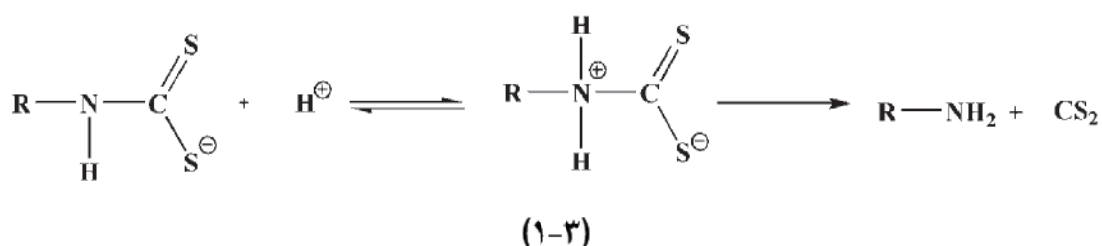
پس از تهیه نانو ذرات پوشش داده شده با دی تیوکاربامات از این نانو ذرات برای استخراج فلزات سنگین از جمله مس و جیوه استفاده شد که اثرات گوناگون در فرایند جذب از جمله pH و دما... بررسی شدند.

بهینه سازی فرآیند حذف کاتیون های فلزی:

بررسی اثر pH محلول:

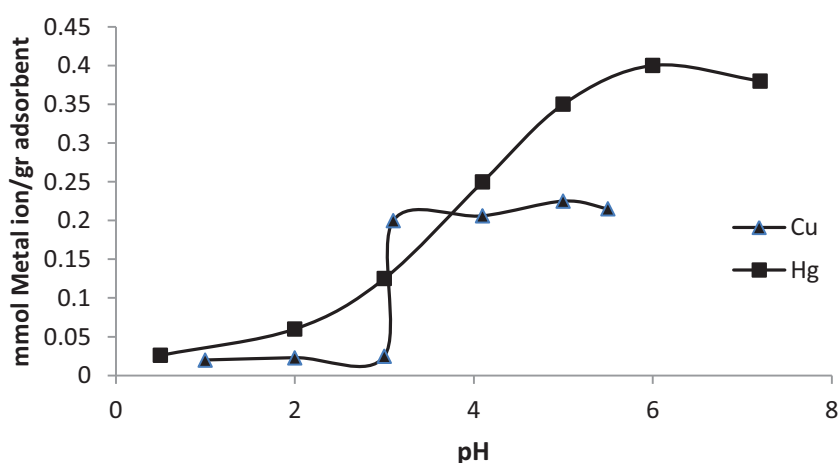
اثر pH روی کارایی حذف فلزات در گستره ۸-۰/۵ بررسی شد (نمودار ۱). طبق نتایج به دست آمده مشخص گردید که با افزایش pH محلول، افزایش قابل توجهی در ظرفیت جذبی نانو ذرات آهن پوشش داده شده با دی تیوکاربامات مشاهده می

گردد. در pH های پایین تر از ۳ یون های H_3O^+ در غلظت بالا با یون فلزی M^{2+} رقابت می کنند و در نتیجه ظرفیت جذب پایین تری در pH های پایین مشاهده خواهد شد. زمانی که pH افزایش مییابد، غلظت H_3O^+ کاهش می یابد و مکان های فعال جذب یون فلزی اساساً به فرم تفکیک نشده در می آید که در نتیجه آن مکان های جذبی نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات تمایل بیشتری نسبت به یون فلزی از خود نشان می دهند.



دی تیوکاربامات ها در محیط هایی با pH کمتر از ۴ شروع به تجزیه شدن می نمایند و در pH کمتر از ۲ میزان تجزیه دی تیوکاربامات ها به بالاترین حد خود می رسد.

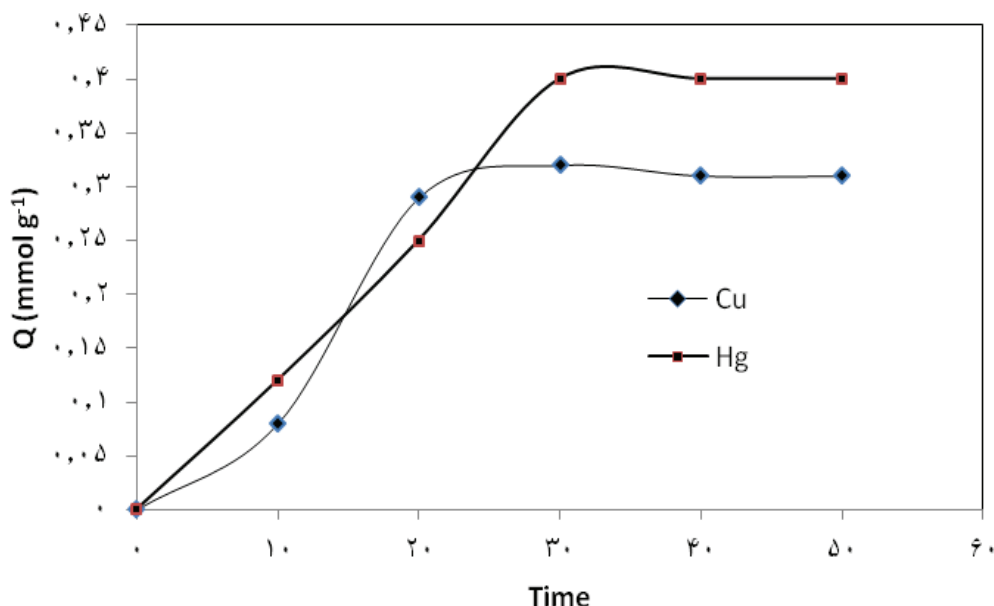
بر این اساس در گستره pH بین ۰/۵ تا ۲ گروه های دی تیوکاربامات به صورت جزئی هیدرولیز می گردند که منجر به پایین آمدن ظرفیت جذبی نانو ذرات پوشش دار شده با دی تیوکاربامات در pH های پایین می گردد. میزان pH بهینه که در آن بیشترین میزان جذب فلز صورت می گیرد برای مس ۵ و برای جیوه ۶ می باشد. در هر صورت یون های فلزی جیوه و مس در pH های ۶ و ۷ شروع به ته نشست کردن به صورت هیدروکسید می نمایند.



نمودار ۱. اثر pH روی کارایی حذف فلزات

بررسی سینتیک فرآیند حذف:

اثر زمان روی کارایی حذف فلزات در گستره ۰/۵ تا ۶۰ دقیقه بررسی گردید (نمودار ۲). طبق نتایج به دست آمده ملاحظه شد که تا زمان ۳۰ دقیقه بیشترین میزان جذب فلزات مس و جیوه از آب صورت پذیرفته است. و مکان های فعال جذب فلزات بر روی نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات اشباع می گردد.



نمودار ۲. اثر زمان روی کارایی حذف

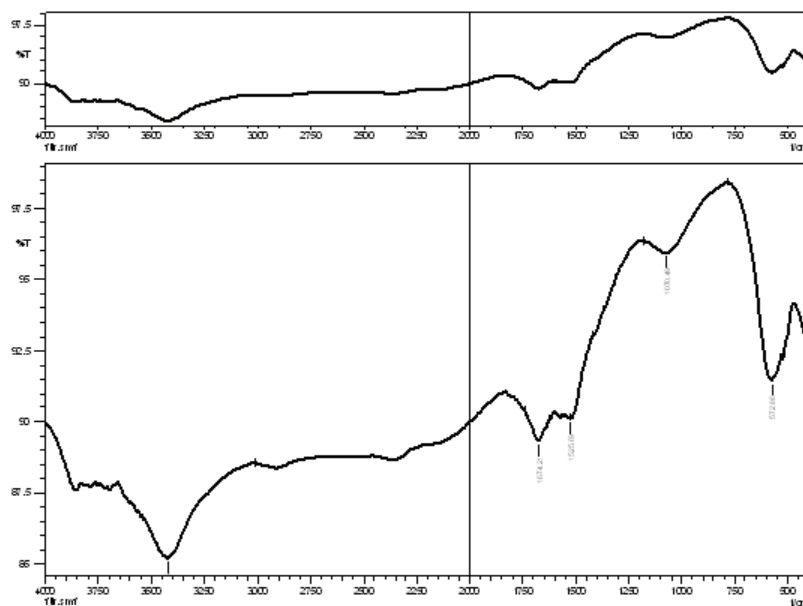
حذف فلزات جیوه و مس دوظرفیتی موجود در آب های صنعتی با استفاده از نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات برای بررسی تاثیر عامل دار کردن نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات در جذب جیوه و مس آزمایشهای جذب زیر انجام شده است و نتایج آن با میزان یون های فلزی جذب شده توسط نانو ذرات آهن و نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا مقایسه شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. نتایج ظرفیت جذب و زمان تعادلی آن برای جاذبهای مطالعه شده

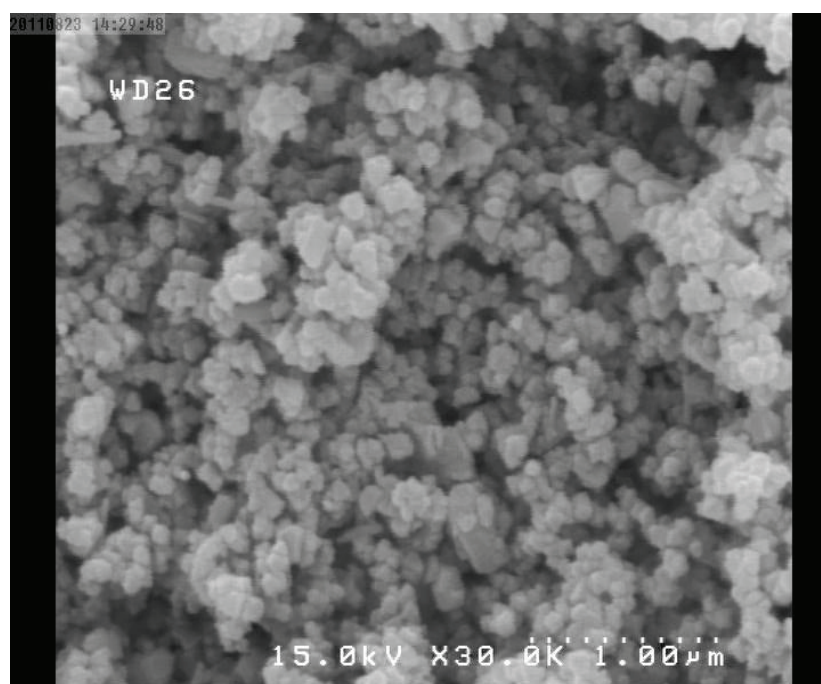
زمان تعادلی جذب (min)	ظرفیت جذب Cu^{2+} (mmol/g)	ظرفیت جذب Hg^{2+} (mmol/g)
Fe_3O_4	۳۰	۰
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	۳۰	۰/۱۶
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CS}_2$	۳۰	۰/۴

بر این اساس مشخص گردید که نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات بیشترین میزان ظرفیت جذبی را برای مس و جیوه که به ترتیب ۰/۳۲ و ۰/۴ میلی مول بر گرم می باشد، در زمان تعادلی ۳۰ دقیقه از خود نشان می دهند. نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا نیز درصدی از حذف مس و جیوه را نشان می دهند که به دلیل خصوصیات جذب

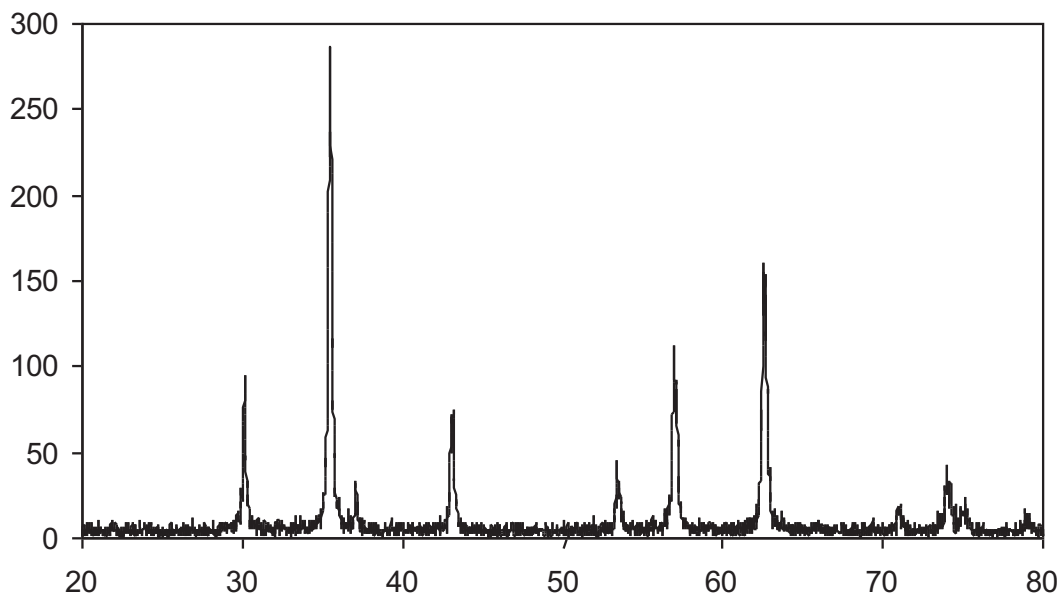
سطحی SiO_2 نسبت به گونه‌های کاتیونی می باشد. داده‌های به دست آمده منجر به تأیید این مسئله گردیدند که خصوصیات کیلیت گونه های دی تیوکاربامات قرار گرفته بر روی سطح سیلیکونی منجر به جذب قویتر کاتیون های فلز مس و جیوه نسبت به نانو ذرات آهن پوشش داده شده با سیلیکا می گردد. بر اساس داده های به دست آمده درصد جذب این فلزات توسط نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیوکاربامات برای مس و جیوه به ترتیب ۷۱ و ۷۴ درصد برای نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا ۲۰ تا ۲۴ درصد می باشد.



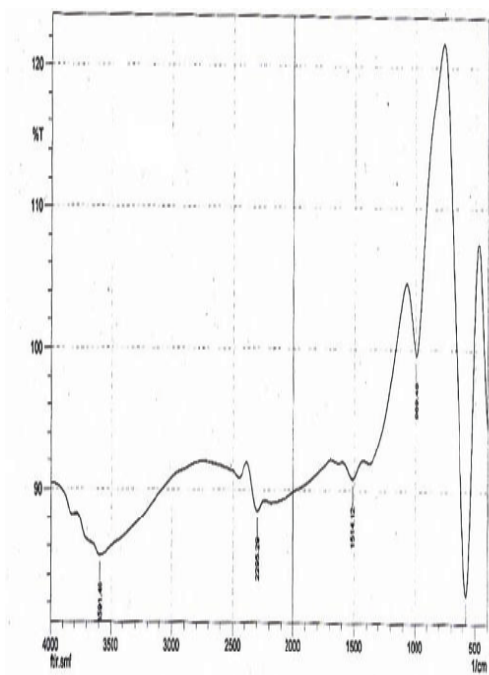
شکل ۱. طیف IR نانو ذرات اکسید آهن



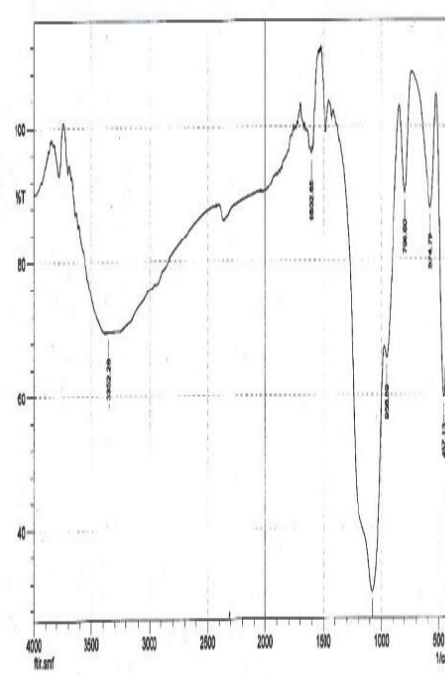
شکل ۲. طیف SEM نانو ذرات اکسید آهن



شکل ۳. طیف XRD نانو ذرات اکسید آهن



شکل ۵. طیف IR نانو ذرات آهن پوشش دار شده با دی تیو کاربامات



شکل ۴. طیف IR نانو ذرات آهن پوشش دار شده با سیلیکا

Synthesis of dithiocarbamate coated nanomagnets and their application in the removal of heavy metal ions

Najmoldin Azizi* and Sanaz Dehghan

Department of Biology and Environment, Islamic Azad University, Parand Branch, Tehran, Iran.

Received: 26 February 2012

Accepted: 31 May 2012

Abstract

Heavy metal ions, especially mercury, lead, and copper are found in the waste water used in the chemical industry, particularly in the nuclear industry, dye and metallurgy. These pollutants affect the health of humans and other organisms, so the removal of the pollutants from the wastewater is very important. In this paper dithiocarbamate coated iron oxide nanoparticles (DTC-MNP) were synthesis and were used for the separation of heavy metal ions from contaminated water. The adsorption performances of DTC-MNP towards heavy metals such as Cu(II) and Hg(II) were systematically investigated based upon which the adsorption mechanisms were deeply exploited. The adsorption of Cu(II) and Hg(II) onto DTC-MNP was strongly dependent on pH of the system. The results showed that the dithiocarbamate coated nanomagnets can remove heavy metals such as copper and mercury particles up to 200 ppm.

Keywords: Heavy metals, Nanomagnets, Water pollution, Metal ions adsorption

*. **Corresponding author:** Department of Biology and Environment, Islamic Azad University, Parand Branch, Tehran, Iran
E-mail address: azizin618@yahoo.com

مراجع:

- [1] M. Ventra, S. Evoy and J. R. Heflin, *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Springer. **2** (2004) 741.
- [2] T. Sugimoto 2000 *Fine Particles: Synthesis, Characterisation and Mechanism of Growth*, New York: Marcel Dekker.
- [3] M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente and C. J. Serna, *Adv. Mater.* **7** (2002) 212.
- [4] D. E. Leyden and G. H. Lutrell, *Anal. Chem.* **47**(1975) 1612.
- [5] D. E. Leyden, G. H. Lutrell, A. E. Sloan and N. J. DeAngelis, *Anal. Chim. Acta* **84** (1976) 97.
- [6] M. E. Mahmoud, *Anal. Chim. Acta* **398** (1999) 297.
- [7] K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, and J. Radioanal. *Nucl. Chem.* **256** (2003) 213.
- [8] A. Walcarius, M. Etienne and J. Bessiere, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2757.
- [9] D. E. Leyden, G. H. Lutrell, W. K. Nonidez and D. B. Werho, *Anal. Chem.* **48** (1976) 67.
- [10] S. Mauchauffée and E. Meux, *Chemosphere* **69** (2007) 763.
- [11] C. A. Basha, N. S. Bhadrinarayana, N. Anantharaman and K. M. MeeraSheriffa Begum, *J. Hazard. Mater.* **152** (2008) 71.
- [12] C. H. Xiong and C. P. Yao, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 815.
- [13] J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano and S. Siggia, *Anal. Chem.* **46** (1974) 774.